

KURT DEHNICKE

Über die Oxidchloride PO_2Cl , AsO_2Cl und SbO_2Cl

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

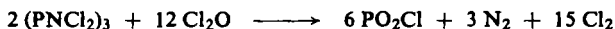
(Eingegangen am 11. Juni 1964)

Durch Umsetzung von überschüssigem Cl_2O mit $(\text{PNCl}_2)_3$, AsCl_3 und SbCl_5 entstehen die Oxidchloride PO_2Cl , AsO_2Cl und SbO_2Cl . Einige ihrer Eigenschaften werden beschrieben. Nach den IR-Spektren handelt es sich um polymere Ketten mit $-\text{Me}-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-$ Verknüpfung.

1. PO_2Cl

Zahlreiche Metallchloride reagieren mit Cl_2O unter Bildung definierter Oxidchloride. So erhält man z. B. durch Einleiten von Cl_2O in Zinntetrachlorid $\text{SnOCl}_2^{1)}$, während man durch Umsetzung von VOCl_3 mit Cl_2O zu $\text{VO}_2\text{Cl}^{2)}$ gelangen kann. Alle Versuche, aus POCl_3 mit Hilfe von Cl_2O PO_2Cl herzustellen, scheiterten jedoch überraschend an der Reaktionsträgheit des POCl_3 . Selbst beim Siedepunkt des POCl_3 (105°) zeigten sich keine Anzeichen für eine Reaktion. Offensichtlich liegt dies an dem sehr unpolaren Charakter der $\text{P}-\text{Cl}$ -Bindungen, die den Primärschritt einer Hypochloritbildung³⁾ verhindert. Auch SiCl_4 und GeCl_4 reagieren nicht mit Cl_2O , wofür ebenfalls die geringe Polarität der $\text{Me}-\text{Cl}$ -Bindungen verantwortlich gemacht werden kann.

Die Präparierung des PO_2Cl gelingt jedoch aus trimerem Phosphornitridchlorid, das man mit überschüssigem Cl_2O umsetzen kann.



Aber selbst hier ist beim Beginn der Reaktion eine gewisse Hinderung des Reaktionsablaufes zu beobachten, der erst nach einer Anlaufperiode, während der sich Hypochlorite bilden, in Gang kommt. Die bei den Zwischenprodukten erfaßbare Hypochloritmenge bewegt sich zwischen 0,5 und 1,5 $\text{O}-\text{Cl}$ -Gruppen pro Mol $(\text{PNCl}_2)_3$. Bei der weiteren Einwirkung von Cl_2O auf trimeres Phosphornitridchlorid entsteht schließlich über weitere ölige, nicht isolierbare Zwischenprodukte PO_2Cl .

Eine Verbindung der Zusammensetzung PO_2Cl erhielten bereits R. KLEMENT und K. H. WOLF⁴⁾ aus PCl_3 und N_2O_4 in einer Red-Ox-Reaktion und H. GRUNZE⁵⁾ durch thermischen Abbau von $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$. Die dort erhaltenen Präparate sind jedoch unreine, zum Teil schwarze Rückstände, die nicht näher untersucht wurden. Das aus $(\text{PNCl}_2)_3$ und Cl_2O zugängliche PO_2Cl ist ein farbloser, plastischer, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslicher, offensichtlich polymerer Stoff, der eine bemerkenswerte thermische Stabilität besitzt. PO_2Cl kann ohne Zersetzung auf 300° erhitzt werden.

1) K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 72 [1961].

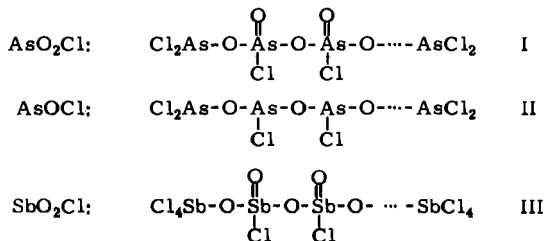
2) K. DEHNICKE, Chem. Ber. **97**, 3354 [1964], vorstehend.

3) K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. **309**, 266 [1961].

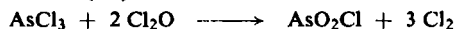
4) Z. anorg. allg. Chem. **282**, 149 [1955]; vgl. auch E. G. F. ROTHER, Dissertat. Univ. München 1959.

5) Z. anorg. allg. Chem. **296**, 63 [1958].

lenstoff und Tetrahydrofuran, dagegen leicht löslich in Äthanol und Aceton. Im IR-Spektrum (siehe Tab.) finden sich breite Absorptionsbanden, deren Lage für die Anwesenheit von As=O-Gruppierungen und As—O—As-Verknüpfungen spricht. Zum Vergleich seien die Frequenzlagen der As=O-Valenzschwingungen in AsOF₃¹⁰⁾ angegeben (die bei 855/cm liegt) sowie die von Triphenylarsinioxid¹¹⁾ (die bei 880/cm gefunden wird). Dies steht mit der Frequenz von 910/cm in brauchbarer Übereinstimmung. Auch die Kettenfrequenzen liegen im Vergleich zum PO₂Cl deutlich frequenztiefer, was neben der größeren Masse des Arsens auf die zunehmende Polarität der AsO-Bindungen zurückzuführen ist. Im Zusammenhang mit diesen Beobachtungen und unter Berücksichtigung des Arsen(III)-/Arsen(V)-Verhältnisses kann man die Anordnung I diskutieren. Das entstandene valenzgemischte Arsenoxidchlorid kann man danach als ein oligomeres AsO₂Cl auffassen, dessen Endgruppen mit —AsCl₂ besetzt sind. Die Struktur dieser Verbindung steht einerseits im genetischen Zusammenhang mit AsOCl, das E. THILO und P. FLÖGEL¹²⁾ durch Auflösen von As₂O₃ in AsCl₃ erhielten und in dem sie je nach der Menge des angewandten As₂O₃ verschieden lange Ketten erhielten, deren Endgruppen ebenfalls aus —AsCl₂ bestehen (II):



Durch Behandlung von AsCl₃ mit überschüssigem Cl₂O kann man zu einem AsO₂Cl gelangen, das frei von Arsen(III) ist:



Im IR-Spektrum unterscheidet es sich nicht von dem in der Tabelle aufgenommenen valenzgemischten Arsenoxidchlorid. In diesem Zusammenhang ist nun eine Beobachtung von P. EHRLICH und W. ENGEL¹³⁾ interessant, die durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von As₂O₃ in AsCl₃ eine farblose, hygroskopische Substanz isolieren konnten, die neben Arsen(V) noch wechselnde Mengen Arsen(III) enthielt. Bei einer erneuten Behandlung dieses Produktes mit AsCl₃ und Chlor kamen die Analysenwerte der Zusammensetzung AsO₂Cl sehr nahe. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich danach um identische Produkte.

3. SbO₂Cl

Ein ganz ähnlich aufgebautes, in farblosen Nadeln kristallisierendes Oxidchlorid erhält man vom Antimon, wenn man in SbCl₅ Cl₂O einleitet⁸⁾. Dort bestehen die Endgruppen naturgemäß aus —SbCl₄ (III), eine Gruppierung, die beim Arsen nicht

¹⁰⁾ J. WEIDLEIN, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

¹¹⁾ J. BERNSTEIN, M. HALMANN, S. PINCHAS und D. SAMUEL, J. chem. Soc. [London] 1964, 821.

¹²⁾ Angew. Chem. 69, 754 [1957]; Z. anorg. allg. Chem. 329, 244 [1964].

¹³⁾ Z. anorg. allg. Chem. 322, 217 [1963].

aufzutreten kann, da es kein $AsCl_5$ gibt. Beim Übergang dieses oligomeren Oxidchlorids in polymeres SbO_2Cl , das wieder mit überschüssigem Cl_2O entsteht, erhält man ein ganz ähnliches Bild wie bei den homologen Verbindungen PO_2Cl und AsO_2Cl . In der Tabelle sind die charakteristischen IR-Absorptionen des polymeren und oligomeren Antimonoxidchlorids mit enthalten. Die Banden können gut miteinander verglichen werden, wenn auch die des oligomeren Oxidchlorids wegen dessen Molekülcharakters scharf ausgeprägt sind. Das Absinken der Frequenzen des SbO_2Cl gegenüber AsO_2Cl geht etwas über das nach der vergrößerten Masse des Antimons zu erwartende Maß hinaus. Dieser Effekt steht sicher mit einer Zunahme der Polarität der SbO -Bindungen in Zusammenhang.

Polymeres SbO_2Cl ist ein blaßgelber, röntgenamorpher, hygroskopischer Stoff, der in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Man kann das Präparat ohne Zersetzung auf 300° erhitzen; durch Tempern läßt sich SbO_2Cl nicht in den kristallisierten Zustand überführen.

Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU danke ich für sein Interesse und für die Bereitstellung von Mitteln.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danke ich für die Benutzung von Geräten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

PO_2Cl : Sorgfältig durch Wasserdampfdestillation gereinigtes *trimeres Phosphornitridchlorid* wird in einem mit Gaszuleitungs- und Gasableitungsrohr sowie mit einem Kühler versehenen kleinen Kölbchen mit flüssigem Cl_2O behandelt. Die Temperatur des Kühlers hält man auf etwa -20° , um das bei der Reaktion auftretende Chlor entweichen zu lassen, während destillierendes Cl_2O zurückfließt. Nach Ablauf einer unterschiedlich lange dauernden Induktionsperiode setzt eine Reaktion unter Hypochloritbildung ein. Die Reaktionsprodukte wurden jodometrisch auf ihren Gehalt an O—Cl-Gruppen untersucht.

1. *Beispiel*: 0.32 g $(PNCl_2)_3$ werden 10 Min. mit 1 ccm Cl_2O bei Siedetemperatur (3°) behandelt: Keine Reaktion.

2. *Beispiel*: 0.35 g $(PNCl_2)_3$ werden insgesamt 3 mal mit je 1 ccm Cl_2O 10 Min. behandelt. Ergebnis: 0.48 Hypochloritgruppen pro Mol $(PNCl_2)_3$.

3. *Beispiel*: 0.33 g $(PNCl_2)_3$ werden insgesamt 6 mal je 10 Min. mit 1 ccm Cl_2O behandelt. Ergebnis: 1.47 O—Cl-Gruppen pro Mol $(PNCl_2)_3$.

Läßt man überschüss. Cl_2O mehrere Stdn. auf $(PNCl_2)_3$ einwirken, so entsteht unter Abspaltung von Stickstoff und Chlor schließlich *polymeres, gummiartiges PO_2Cl* . Um den Stoff in für die Einwaage günstige Bruchteile zu bringen, kühlt man mit flüssiger Luft, wobei die Substanz spröde wird. Die Bestimmung des Phosphors geschah nach saurer Hydrolyse der zunächst entstehenden Metaphosphorsäure gravimetrisch als $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$.

PO_2Cl (98.4) Ber. P 31.47 Cl 36.02 Gef. P 31.0 Cl 34.8

AsO_2Cl : Beim Einleiten von Cl_2O in $AsCl_3$ entsteht nach einiger Zeit ein gelartiger Niederschlag, der durch Filtration nur schwierig zu erhalten ist. Einfacher ist die Isolierung durch Trocknung i. Vak. bei Raumtemperatur. Dabei entsteht zunächst ein valenzgemischtes Oxidchlorid des Arsens.

$Cl_2As(AsO_2Cl)_8OAsCl_2$ (1430.6) Ber. As(III) 10.36 As(V) 41.43 Cl 29.41
Gef. As(III) 9.5 As(V) 39.9 Cl 30.2

Behandelt man AsCl_3 oder das valenzgemischte Oxidchlorid mit *überschüss.* Cl_2O , so erhält man ein As(III)-freies Produkt der Zusammensetzung AsO_2Cl . Zur Reinigung wird lediglich kurze Zeit evakuiert.

AsO_2Cl (142.4) Ber. As 52.62 Cl 24.90 Gef. As 51.5 Cl 25.3

SbO_2Cl : Die Darstellung erfolgt wie oben beschrieben; SbCl_5 wird vorher sauber destilliert. Antimon wurde nach Reduktion mit SO_2 jodometrisch bestimmt. Die Ausbeuten sämtlicher Präparate sind nahezu quantit., bez. auf die Halogenide.

SbO_2Cl (189.2) Ber. Sb 64.34 Cl 18.74 Gef. Sb 64.3 Cl 18.9
